

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-055526

(43)Date of publication of application : 25.02.1997

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

H01L 21/203

H01L 21/363

(21)Application number : 07-209714

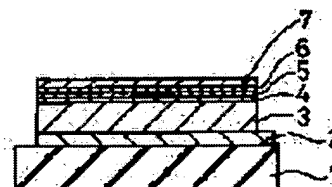
(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 17.08.1995

(72)Inventor : NISHITANI MIKIHICO
TERAUCHI MASAHARU
IKEDA KOSUKE
WADA TAKAHIRO**(54) SOLAR BATTERY****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thin film solar battery of high energy conversion efficiency, by constituting the structure of electrode/light absorbing layer/junction forming window layer/intermediate layer/hole blocking layer/transparent electrode.

SOLUTION: On the surface of a glass substrate 1, an Mo electrode 2 is formed, on which a P-type CuInSe₂ thin film 3 is formed to be about 2-3 μ m thick by an evaporation method of three sources of Cu, In and Se. As a semiconductor layer 4 for forming a junction, a CdS thin film is formed to be 50nm thick by a solvent depositing method. As intermediate semiconductor 5, a high resistance ZnO thin film is formed to be 0.3 μ m thick by sputtering. As a hole blocking layer 6, SnO₂ is formed to be 50nm thick by sputtering. As a transparent conducting film 7, a low resistance ZnO thin film doped with Al or an ITO thin film is formed by sputtering.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

09.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3444700
[Date of registration] 27.06.2003
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-55526

(43) 公開日 平成9年(1997)2月25日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 31/04			H 0 1 L 31/04	E
21/203			21/203	Z
21/363			21/363	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

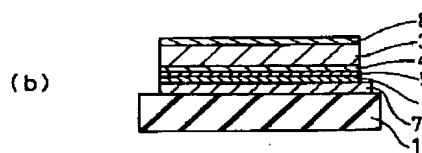
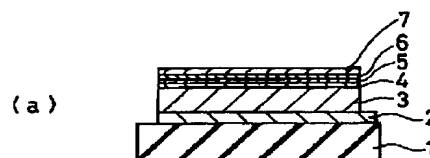
(21) 出願番号	特願平7-209714	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成7年(1995)8月17日	(72) 発明者	西谷 幹彦 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(72) 発明者	寺内 正治 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(72) 発明者	池田 光佑 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 池内 寛幸 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 太陽電池

(57) 【要約】

【課題】電極／光吸収層／接合形成用窓層／中間層／ホールブロッキング層／透明電極の構造とすることにより、エネルギー変換効率が高い薄膜太陽電池を提供する。

【解決手段】ガラス基板1の表面にMo電極2を形成し、その上にp型のCuInSe₂薄膜3をCu, In, Seの三源蒸着法で2~3μm程度の膜厚で形成し、次に接合の形成のための半導体層4として、CdS薄膜を溶液析出法によって、50nmの厚さに形成し、そのあとスパッタリングによって中間半導体5として高抵抗のZnO薄膜を、厚さ0.3μmに形成し、さらにホールブロッキング層6として、SnO₂をスパッタリングによって厚さ50nmに形成し、次に透明導電膜7としてAlをドーブした低抵抗ZnO薄膜またはITO薄膜をスパッタリングで形成する。



- 1 絶縁基板
- 2 下部電極
- 3 第1の半導体薄膜 (CuInSe₂, CdTe)
- 4 第2の半導体薄膜 (CdS)
- 5 第3の半導体薄膜 (ZnO)
- 6 第4の半導体薄膜 (ホールブロッキング層、SnO₂)
- 7 透明電極
- 8 透明電極

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 絶縁基板と、下部電極と、伝導型 P 型からなる第 1 の半導体薄膜と、その半導体薄膜と接合を形成するための伝導型 N 型からなる第 2 の半導体薄膜と、前記第 2 の半導体薄膜より大きなバンドギャップを持ちかつ電子親和力が同程度の伝導型 N 型からなる第 3 の半導体薄膜と、前記第 3 の半導体薄膜の電子親和力と同程度またはそれ以上であってかつ価電子帯のトップのエネルギーレベルが前記半導体薄膜 3 のそれに比べて低いレベルの伝導型 N 型からなる第 4 の半導体薄膜と透明電極をこの順序に積層してなる太陽電池。

【請求項 2】 第 2 の半導体薄膜が CdS、第 3 の半導体薄膜が ZnO または In_2O_3 、第 4 の半導体薄膜が SnO_2 である請求項 1 に記載の太陽電池。

【請求項 3】 第 3 の半導体薄膜が、厚さ 50～500 nm の範囲の ZnO である請求項 1 に記載の太陽電池。

【請求項 4】 第 1 の半導体薄膜が P 型 CuInSe_2 、 CuInS_2 、 CuGaSe_2 薄膜、及びそれらの組み合わせによる混晶系薄膜から選ばれる少なくとも一つである請求項 1～3 のいずれかに記載の太陽電池。

【請求項 5】 第 4 の半導体薄膜が P 型 CdTe 薄膜である請求項 1～3 のいずれかに記載の太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エネルギー変換効率の高い太陽電池に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の化合物薄膜を用いた太陽電池は、図 3 に示すように広いバンドギャップを持つ化合物半導体薄膜 4（窓層として機能する）と狭いバンドギャップを持つ化合物薄膜 3（吸収層として機能する）のヘテロ接合で構成されている。通常は、太陽電池の窓層に適した広いバンドギャップ（ $>2.4\text{ eV}$ ）を持つ p 型半導体薄膜があまり存在しないことや少数キャリアの拡散長が電子のほうが長いことから窓層として n 型半導体を吸収層として p 型半導体を用いる。

【0003】より高いエネルギー変換効率を得るために必要とされる条件は、より多くの光電流を得るための光学的な最適設計と、界面または特に吸収層においてキャリアの再結合のない高品質なヘテロ接合及び薄膜を作ることである。高品質なヘテロ界面は、窓層と吸収層の組合せと関係が深く、従来 CdS/CdTe 系や CdS/ CuInSe_2 系において有用なヘテロ接合が得られている。また、太陽電池の高効率化の試みとして、より広いバンドギャップをもつ半導体、たとえば、図 3 に示した窓層の半導体薄膜 4 として CdZnS 等の試みによって、太陽光の短波長光の感度向上がはかられている。さらに、CdS や CdZnS の入射光側には、それらの薄膜よりバンドギャップの大きな半導体 5、たとえば、ZnO 薄膜などを配することにより再現性の高い高性能な太

陽電池が得られる提案されている。なお、透明導電膜 7 としては、ITO（インジウムスズ酸化物合金）または、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ などが好適である。

【0004】

【発明が解決すべき課題】従来技術の化合物薄膜ヘテロ接合型太陽電池の場合の共通する 1 つの課題は、窓層のバンドギャップによってその太陽電池における短波長感度がほとんど決まることである。図 4 の (a) 線は、図 3 に示した構成の太陽電池において、CdS の窓層を用いた場合のバンドギャップ付近における量子効率を示している。また、図 4 の (a') 線は、CdZnS の窓層を用いた場合のバンドギャップ付近における量子効率を示している。(a') 線の場合においては、窓層の広バンドギャップ化によって得られる光電流を向上させることができるが、窓層として CdS を用いた場合に比べて得られる開放端電圧が少し低下する傾向があり、結果として変換効率を大きく向上させることは達成できていない。この原因として、CdZnS 薄膜と光吸収層半導体で形成されたヘテロ接合の品質が、CdS 薄膜とその光吸収層半導体とのものに比べて、低下してしまうことによると考えられる。

【0005】さらに、 SnO_2 、ITO 及び ZnO などの透明導電膜（バンドギャップ $>3.0\text{ eV}$ ）と吸収層とのショットキー接合の太陽電池も考えられる。この太陽電池の場合は、短波長の感度が飛躍的に向上するが、CdS を窓層に用いた場合に比べ、開放端電圧が若干低下するのと同様に、製造プロセス上の再現性においても困難がある。このことは、半導体薄膜の表面状態や幾何学的形状に起因する。接合を作る半導体薄膜の相手が非常に電気伝導性の高い膜であるために、表面状態が不均一であったりゴミなどの付着等または激しい半導体薄膜表面の凹凸に対して、ショットキー接合は、非常に敏感で局所的な短絡が生じやすく、そのことが素子全体の特性を大きく悪化させる原因となる。

【0006】本発明は、前記従来技術の問題を解決するため、光電流及び開放端電圧が共に大きくとれ、製造プロセス上も安定した太陽電池の構成を提供し、結果としてエネルギー変換効率の高い太陽電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明の太陽電池は、絶縁基板と、下部電極と、伝導型 P 型からなる第 1 の半導体薄膜と、その半導体薄膜と接合を形成するための伝導型 N 型からなる第 2 の半導体薄膜と、前記第 2 の半導体薄膜より大きなバンドギャップを持ちかつ電子親和力が同程度の伝導型 N 型からなる第 3 の半導体薄膜と、前記第 3 の半導体薄膜の電子親和力と同程度またはそれ以上であってかつ価電子帯のトップのエネルギーレベルが前記半導体薄膜 3 のそれに比べて低いレベルの伝導型 N 型からなる第 4 の半導体薄膜

と透明電極をこの順序に積層してなるという構成を備えたものである。

【0008】前記構成においては、第2の半導体薄膜がCdS、第3の半導体薄膜がZnOまたは In_2O_3 、第4の半導体薄膜が SnO_2 であることが好ましい。また前記構成においては、第3の半導体薄膜が、厚さ50～500nmの範囲のZnOであることが好ましい。

【0009】また前記構成においては、第1の半導体薄膜がP型 CuInSe_2 、 CuInS_2 、 CuGaSe_2 薄膜、及びそれらの組み合わせによる混晶系薄膜から選ばれる少なくとも一つであることが好ましい。

【0010】また前記構成においては、第4の半導体薄膜がP型CdTe薄膜であることが好ましい。さらに本発明の好ましい例は、前記絶縁基板上に形成された半導体薄膜がP型の CuInSe_2 、 CuInS_2 、 CuGaSe_2 薄膜またはそれらの組み合わせによる混晶系薄膜もしくはP型CdTe薄膜からなりかつその半導体薄膜と接合を形成するための半導体薄膜がCdSであり、その上にZnOがあり、ホールブロッキング層として SnO_2 を配し、透明電極として低抵抗ZnOまたはITO薄膜を設けてなるものである。

【0011】本発明は、従来構成の太陽電池の構造に加えて、透明電極の内側にホールブロッキング層を挿入したことによって、窓層側で発生する少数キャリアであるホールの透明電極層での再結合が抑制される。その結果、p型半導体光吸収層と接合を形成している窓層で発生するホールを光電流として獲得できるようになる。以上の作用により、従来構成の太陽電池に比べ短波長光を有効に取り込める構造を実現でき、高いエネルギー変換効率を得ることが可能となった。

【0012】

【実施例】以下実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明する。

（実施例1）図1（a）には本発明の太陽電池の一構成を示しており、図2にはその構成のバンド図を示している。これらの構造が上下しても、太陽光の入射が上部電極側から行なわれるか、または下部電極側から行なわれるかの相違だけで本質的な違いはない。以下に図1

（a）の構成について説明する。絶縁基板としてガラス基板1の表面にMo電極2をスパッタ法により、厚さ1 μm に形成し、その上にp型の CuInSe_2 薄膜3をCu、In、Seの三源蒸着法で2～3 μm 程度の膜厚で形成した。接合の形成のための半導体層4として、CdS薄膜を溶液析出法によって、500オングストローム（50nm）の厚さに形成した。そのあと、スパッタリングによって中間半導体5として高抵抗のZnO薄膜を、厚さ0.3 μm に形成した。さらに、ホールブロッキング層6として、 SnO_2 をスパッタリングによって厚さ500オングストローム（50nm）に形成し、透明導電膜7としてAlをドーブした低抵抗ZnO薄膜ま

たはITO薄膜をスパッタリングで厚さ0.5 μm に形成した。ZnOの電子親和力は CuInSe_2 と同程度であり、本発明の構成を実現する中間層の材料としては好適である。中間半導体5の高抵抗ZnO薄膜の厚さは、太陽電池の特性に敏感である。安定した太陽電池特性を得るためには、その膜厚として500オングストローム（50nm）程度以上必要であり、500オングストローム（50nm）程度以上0.5 μm （500nm）以下の膜厚において最適な太陽電池特性を得ることができる。その膜厚がさらに厚くなると、太陽電池特性における短絡光電流の低下と曲線因子の劣化が生じエネルギー変換効率が低下する。

【0013】 SnO_2 の電子親和力は、 CuInSe_2 より若干深く中間層のZnOと SnO_2 とのバンド構造の接続状態は、図2の半導体層5と6に示したような関係となる。 SnO_2 の価電子帯のトップがZnOのそれに比べて下のレベルにあることによって、ホールに対する障壁（ホールブロッキング層）となり、図2に示した、半導体層5（ここでは、ZnO層）で生じたホールが透明電極に数多く存在している電子との再結合を阻止できる。その結果、それらのホールは、光電流として獲得できることになる。図4（b）に本発明の太陽電池の量子効率の波長依存性を示している。従来構成における太陽電池の量子効率に比べ、短波長域が優れている。この効果は、ホールブロッキング層を設けたことによって中間層のZnO薄膜がこの波長域の光吸収層の機能を果たしているためである。図5（b）には本発明の太陽電池の特性（AM1.5、100mW/cm²照射時）を従来構成の太陽電池の特性（図5（a））とともに示している。前記したように、短波長域でのホールの獲得により、短絡光電流及び開放端電圧ともに優れた特性を示している。同様に CuInS_2 薄膜、 Cu(In, Ga)Se_2 薄膜、 $\text{Cu(In, Ga)(Se, S)}_2$ を光吸収層とした場合においても、従来構成に比べホールブロッキング層を導入した本発明の構造において短波長域でのホールの獲得により短絡光電流及び開放端電圧ともに優れた特性を示した。

【0014】（実施例2）本発明の別の実施例を以下に示す。図1（b）には本発明の太陽電池の一構成を示しており、図2にはその構成のバンド図を示している。これらの構造が上下しても、太陽光の入射が上部電極側から行なわれるか下部電極側から行なわれるかの相違だけで本質的な違いはない。以下に図1（b）の構成について説明する。絶縁基板としてガラス基板1に形成したITOからなる透明電極7の上にホールブロッキング層6として SnO_2 をスパッタリングによって厚さ500オングストローム（50nm）に形成し、そのあと、スパッタリングによって中間半導体5として高抵抗のZnO薄膜を厚さ0.3 μm に形成する。続いて接合形成のためのN型半導体層4としてCdS薄膜を溶液析出法または

真空蒸着法によって、500オングストロームの膜厚に形成し、さらにCdTe薄膜3を近接昇華法またはホットウオール法などの550℃以上の基板温度で形成可能な方法で形成し、PN接合を作製する。CdTe薄膜3の表面の電極8としては、グラファイトまたはAuをもちいる。SnO₂の電子親和力は、中間層のZnOに比べて若干深く、ZnOとSnO₂とのバンド構造の接続状態は、図2の半導体層5と6に示したような関係となる。図2に示したようにSnO₂の価電子帯のトップがZnOのそれに比べて下のレベルにあることによって、ホールに対する障壁（ホールブロッキング層）となり、図2に示した、半導体層5（ここでは、ZnO層）で生じたホールが透明電極に数多く存在している電子との再結合を阻止できる。その結果、それらのホールは、光電流として獲得できることになる。

【0015】図4の（b）線に本発明の太陽電池の量子効率の波長依存性を示す。（b）線から明らかな通り、従来構成における太陽電池の量子効率に比べ、短波長域が優れている。この効果は、ホールブロッキング層を設けたことによって中間層のZnO薄膜がこの波長域の光吸収層の機能を果たしているためである。

【0016】図5（b）には本発明の太陽電池の特性（AM1.5、100mW/cm²照射時）を従来構成の太陽電池の特性（図5（a））とともに示している。すでに、述べたように短波長域でのホールの獲得により短絡光電流及び開放端電圧ともに優れた特性を示している。

【0017】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明によれば、絶縁基板と、下部電極と、伝導型P型からなる第1の半導体薄膜と、その半導体薄膜と接合を形成するための伝導

型N型からなる第2の半導体薄膜と、前記第2の半導体薄膜より大きなバンドギャップを持ちかつ電子親和力が同程度の伝導型N型からなる第3の半導体薄膜と、前記第3の半導体薄膜の電子親和力と同程度またはそれ以上であってかつ価電子帯のトップのエネルギーレベルが前記半導体薄膜3のそれに比べて低いレベルの伝導型N型からなる第4の半導体薄膜と透明電極をこの順序に積層してなるという構成を備えたことにより、光電流及び開放端電圧が共に大きくとれ、製造プロセス上も安定した太陽電池の構成を提供し、結果としてエネルギー変換効率の高い太陽電池を実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例の太陽電池の模式的断面図で、（a）は実施例1の太陽電池の模式的断面図、

（b）は実施例2の太陽電池の模式的断面図。

【図2】 本発明の太陽電池のバンド図。

【図3】 従来の太陽電池のバンド図。

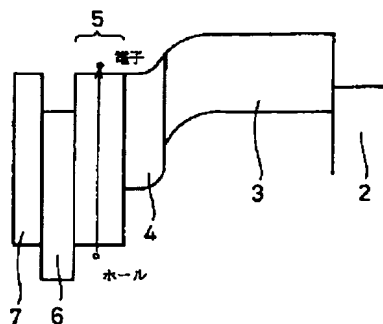
【図4】 本発明及び従来の太陽電池の量子効率の波長依存性を示す図。

【図5】 本発明及び従来の太陽電池の電流－電圧特性（AM1.5、100mW/cm²照射時）を示す図。

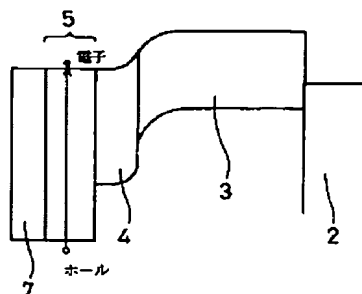
【符号の説明】

- 1 絶縁基板
- 2 下部電極
- 3 第1の半導体薄膜（CuInSe₂、CdTe）
- 4 第2の半導体薄膜（CdS）
- 5 第3の半導体薄膜（ZnO）
- 6 第4の半導体薄膜（ホールブロッキング層、SnO₂）
- 7 透明電極
- 8 透明電極

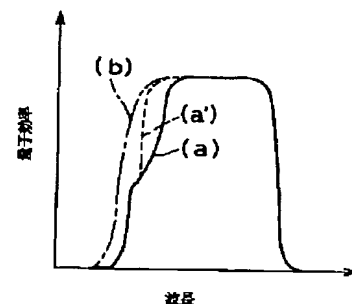
【図2】



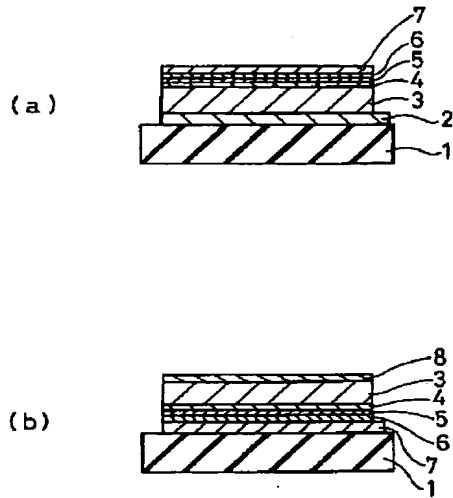
【図3】



【図4】

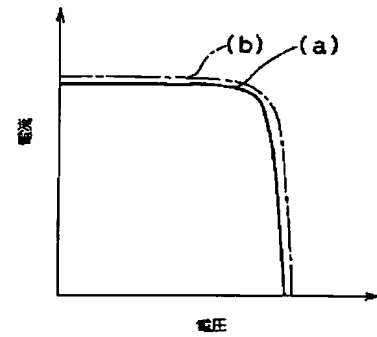


【図 1】



- 1 絶縁基板
- 2 下部電極
- 3 第1の半導体薄膜 (CuInSe_2 、 CdTe)
- 4 第2の半導体薄膜 (CdS)
- 5 第3の半導体薄膜 (ZnO)
- 6 第4の半導体薄膜 (ホールプロッキング層、 SnO_2)
- 7 透明電極
- 8 透明電極

【図 5】



フロントページの続き

(72) 発明者 和田 隆博

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内